

PRODUCTION OF LACTONES

Publication number: JP6172338

Publication date: 1994-06-21

Inventor: KOGA KAZUYA; MIYAKE TAKANORI; ARAI SHOJI;
FUCHIGAMI TAKAMASA; WAKASA NORIKO; GA
TOKUKA

Applicant: TOSOH CORP; SAGAMI CHEM RES

Classification:

- international: **B01J31/24; C07B61/00; C07D307/33; C07B61/00;
B01J31/16; C07B61/00; C07D307/00; C07B61/00;**
(IPC1-7): C07B61/00; C07D307/33; B01J31/24

- European:

Application number: JP19920324468 19921203

Priority number(s): JP19920324468 19921203

Report a data error here

Abstract of JP6172338

PURPOSE:To obtain a method for producing lactones, especially gamma-butyrolactone in high activity and yield under relatively mild conditions using a stable catalyst in hydrogenating a saturated and/or an unsaturated dicarboxylic acid anhydride as a raw material. **CONSTITUTION:**This method for producing lactones is characterized by using an organic diphosphine compound in hydrogenating a saturated and/or an unsaturated dicarboxylic acid anhydride in the presence of a ruthenium catalyst in a liquid-phase homogeneous system.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing method of the gamma-butyrolactone which is a compound useful as synthetic powder, such as a solvent and pyrrolidones, especially about the manufacturing method of lactone.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many proposals are made about the approach for hydrogenating the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system, and manufacturing lactone conventionally.

[0003] For example, in the U.S. Pat. No. 3,957,827 number, there is an example of the hydrogenation reaction which used $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, and making an organic amine live together for the same catalyst is indicated by the U.S. Pat. No. 4,485,246 number, and the method of making an octyl phosphine and an organic acid live together in $\text{Ru}(\text{acac})_3$ is indicated by JP,64-25771,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although a reaction advances under comparatively mild conditions when using a ruthenium catalyst by the liquid phase homogeneous system, catalytic activity will be low and a reaction will take long duration to it. Moreover, it becomes trouble, when making an organic amine live together (U.S. Pat. No. 4,485,246 number), and the clearance actuation is needed and it reacts by the homogeneous system, since a hydrochloride precipitates.

[0005] In the approach (JP,64-25771,A) of making an octyl phosphine and an organic acid living together in $\text{Ru}(\text{acac})_3$, the stability of a catalyst poses a problem that an octyl phosphine tends [very] to oxidize.

[0006] Then, in hydrogenating saturation and/or a partial saturation dicarboxylic acid anhydride as a raw material, the object of this invention is under a comparatively mild condition using a stable catalyst to offer the approach of manufacturing lactone, especially gamma-butyrolactone by high activity and high yield.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned trouble, as a result of inquiring wholeheartedly, by making an organic diphosphine compound live together for a ruthenium catalyst, this invention persons find out that hydrogenation catalyst activity improves, and came to complete this invention.

[0008] That is, in hydrogenating the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system, this invention relates to the

new manufacturing method of the lactone characterized by using an organic diphosphine compound under existence of a ruthenium catalyst.

[0009] This invention is explained to a detail below.

[0010] The anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid is used for this invention as a raw material. Although there is especially no limit in the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid, a carbon number can use the anhydride of the dicarboxylic acid of 4 to 10 suitably. Specifically, a maleic anhydride, a succinic anhydride, itaconic acid anhydride, an anhydrous citraconic acid, an anhydrous methyl succinic acid, an anhydrous glutaric acid, etc. are mentioned. Among these, a maleic anhydride and a succinic anhydride are more desirable, and can obtain gamma-butyrolactone by high yield in this case.

[0011] Moreover, if the dicarboxylic acid anhydride of the saturation which is these raw materials, or partial saturation has the same hydrogenation product, it may be mixed by what kind of ratio.

[0012] In this invention, a ruthenium catalyst is used as a catalyst. Although there is especially no limit in a ruthenium catalyst, various kinds of inorganic compounds, organic compounds, or complex compounds of a ruthenium etc. can be used. concrete -- ruthenium chloride and bromination -- a ruthenium and an iodation ruthenium -- Chelate compounds, such as organic-acid salts, such as inorganic-acid salts, such as a nitric-acid ruthenium, and an acetic-acid ruthenium, and a tris (acetylacetone) ruthenium, A dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium, a chloro tris (triphenyl phosphine) hydride ruthenium, A dichloro tetrakis (triphenyl phosphine) ruthenium, a dichloro dicarbonyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, A tricarbonyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, a chloro hydride carbonyl tris (triphenyl phosphine) ruthenium, Organic phosphorus complex compounds, such as a bis(tri-n-butyl phosphine) tricarbonyl ruthenium, Tetra-carbonyl ruthenium acid 2 potassium, a PENTA carbonyl ruthenium, A dibromo tricarbonyl ruthenium, dodecacarbonyl triruthenium, Carbonyl complex compounds, such as a tetra-HIDORI dodecacarbonyl ruthenium, a tetra-carbonyl dihydrido ruthenium, OKUTADEKA carbonyl hexa ruthenium acid JISESIUMU, and undeca carbonyl hydride triruthenium acid tetra-phenyl phosphonium, etc. are mentioned.

[0013] The 100 mols of the range of 0.001 to ten mols of the amount of the ruthenium catalyst used are preferably good from 0.00001 as a ruthenium in 1l. of reaction solutions.

[0014] In this invention, an organic diphosphine compound is used with a ruthenium catalyst. Although there are what an organic diphosphine compound configures depending on a ruthenium catalyst, and a thing which carries out ligand exchange, it does not interfere at all. Therefore, according to a request, may compound and use a ruthenium organic diphosphine complex in reaction mixture, and a ruthenium catalyst and an organic diphosphine compound are made to react beforehand by the well-known approach, and even if it compounds and uses a ruthenium organic diphosphine complex,

it does not interfere. Of course, it cannot be overemphasized that it is good to also have made the ruthenium catalyst and the organic diphosphine compound live together in the system of reaction with a raw material.

[0015] If, as for the organic diphosphine compound used by this invention, two phosphines are contained in intramolecular, there is especially no limit and it can use the organic diphosphine compound of various kinds of aliphatic series and aromatic series. Specifically 1, 2-bis(diphenyl phosphino) ethane, 1, a 3-bis(diphenyl phosphino) propane, 1, 4-bis(diphenyl phosphino) butane, 1, a 5-bis(diphenyl phosphino) pentane, 4S and (5S)-(+)-4, the 5-screw (diphenyl phosphino methyl) -2, the 2-dimethyl -1, 3-dioxolane, Aliphatic series diphosphine, such as R [4] and (R [5])-(-)-4, the 5-screw (diphenyl phosphino methyl) -2, the 2-dimethyl -1, and 3-dioxolane A 1 and 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene, (R)-(+)-2, 2 'bis[- / 1 and 1] (diphenyl phosphino)-binaphthyl, (S) Aromatic series diphosphine, such as (-)-2 and 2 'bis[- / 1 and 1] (diphenyl phosphino)-binaphthyl, is mentioned, and these can be used combining a kind or two sorts or more.

[0016] The 100 mols of the amount of the organic diphosphine compound used by this invention are preferably used from 0.1 in 0.5 to 50 mols to one mol of ruthenium catalysts. Effectiveness sufficient in less than 0.1 mols is not discovered, but if 100 mols are exceeded, activity will fall to reverse remarkably.

[0017] Furthermore, the organic phosphine compound which contains one phosphine in intramolecular may be added if needed. When adding, thoria reel phosphines, such as trialkylphosphine, such as tributyl phosphine and a trioctyl phosphine, triphenyl phosphine, and a tritolyl phosphine, can be used, and the 200 mols or less of the amount used are preferably used in 100 mols or less to one mol of ruthenium catalysts.

[0018] In the approach of this invention, a reaction is presented with the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid, after making it dissolve in a solvent preferably. If it does not react with a substrate and does not react to a hydrogenation reaction as a solvent with the lactone which is inactive and is a product further, there will be especially no limit. For example, diethylether, dimethoxyethane, a jig lime, a TORIGU lime, Ether, such as tetraglyme, a tetrahydrofuran, and dioxane, Aliphatic hydrocarbon, such as n-hexane and a cyclohexane, benzene, toluene, Aromatic hydrocarbon, such as ethylbenzene, a cumene, and diisopropylbenzene, Ureas, such as amides [, such as lactone, such as acidic solvents, such as an acetic acid, and gamma-butyrolactone, 2-pyrrolidone, and N-methyl pyrrolidone,], N, N and N, N-tetramethylurea, N, and N'-dimethyl imidazo RIJION, are mentioned.

[0019] The amount of the solvent used will not be limited at all, if it is extent which a raw material dissolves in reaction temperature.

[0020] The reaction by the approach of this invention is carried out under warming and hydrogen application of pressure. Especially a limit may not be in the reaction approach and you may be the reaction approach of a negotiation type, a batch process, or a half-batch process.

[0021] As for reaction temperature, 50-300-degree C 120-250 degrees C are usually chosen preferably. Even if it makes it higher than this, a side reaction product increases and is not desirable. Conversely, if temperature is made lower than this, it will become disadvantageous in respect of a reaction rate. moreover, the pressure of hydrogen -- usually -- 10-150kg/cm2G -- 15-120kg/cm2G is chosen preferably. From this, with high voltage, it is unnecessary on equipment and economy, and with low voltage, a reaction rate becomes slow from this, and it becomes disadvantageous.

[0022] Although it is difficult to decide the range generally in order to change by the method or the reaction approach of setting out, such as temperature, a pressure, and the amount of catalysts, in a batch process and a half-batch process, 1 hours or more are usually required for reaction time, and it is preferably good. [of 1 - 16 hours] Although it may be longer than this, a reaction advances enough within the limits of this. If it is less than [this], a high invert ratio may not be obtained. Moreover, in a continuous system reaction, the residence time is good in 0.1 - 10 hours.

[0023]

[Example] Hereafter, although an example explains this reaction in more detail, this reaction is not limited only to these examples.

[0024] After teaching 100mg [of succinic anhydrides] (1mmol), and dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium 2.9mg (0.003mmol), 1, and 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene 3.3mg (0.006mmol), and tetraglyme 1ml to the autoclave made from stainless steel of 110ml of examples and permuting the inside of a system by it enough from hydrogen, hydrogen was pressed fit so that it might be set to 50kg/cm2G. Temperature up was carried out to 180 degrees C, carrying out heating churning, and the hydrogenation reaction was performed for 2 hours.

[0025] The autoclave was cooled to the room temperature after reaction termination, hydrogen was purged continuously, and reaction mixture was taken out. As a result of gas chromatography's analyzing reaction mixture, the yield of gamma-butyrolactone was 82.4-mol% to the succinic anhydride of a raw material. It reacted like the example 1 except having not used the example 11 of a comparison, and a 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene.

[0026] As a result of analyzing it as an example 1 similarly, the yield of gamma-butyrolactone was 68.2-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

[0027] It reacted like the example 1 except having set the example 21 and the amount of 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocenes to 1.7mg.

[0028] As a result of analyzing it as an example 1 similarly, the yield of gamma-butyrolactone was 81.7-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

[0029] As an example 3 - a 6 organic diphosphine compound, 1, 4-bis(diphenyl

phosphino) butane 2.6mg (example 3), 1, 5-bis(diphenyl phosphino) pentane 2.6mg (example 4), 4S and (5S)-(+)-4, 5-screw (diphenyl phosphino methyl) -2, 2-dimethyl -1, and 3-dioxolane 3.7mg (example 5), (R) Reaction and analysis were performed like the example 1 except having used -(+)-2 and 2 'bis[- / 1 and 1] (diphenyl phosphino)-binaphthyl 3.0mg (example 6). The result was shown in a table 1.

[0030]

[A table 1]

実施例	γ-ブチロラクトンの収率 (%)
3	76.0
4	75.6
5	76.2
6	80.1

[0031] After teaching 2.86g [of succinic anhydrides] (28.6mmol), and dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium 34.2mg (0.036mmol), 1, and 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene 39.6mg (0.071mmol), and tetraglyme 11ml to the autoclave made from stainless steel of 750ml of examples and permuting the inside of a system by it enough from hydrogen, hydrogen was pressed fit so that it might be set to 30kg/cm2G. Temperature up was carried out to 200 degrees C, carrying out heating churning, and the hydrogenation reaction was performed for 2 hours.

[0032] The autoclave was cooled to the room temperature after reaction termination, hydrogen was purged continuously, and reaction mixture was taken out. As a result of gas chromatography's analyzing reaction mixture, the yield of gamma-butyrolactone was 92.4-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

After teaching tris (acetylacetone) ruthenium 14.2mg (0.036mmol), octyl phosphine 132mg (0.36mmol), and tetraglyme 11ml to the autoclave made from stainless steel of 250ml of examples of a comparison and permuting the inside of a system enough from hydrogen, hydrogen was pressed fit so that it might be set to 30kg/cm2G, and the hydrogen treating was performed at 200 degrees C for 2 hours. Next, after adding 60mg (0.31mmol) of p-toluenesulfonic acid, and 2.86g (28.6mmol) of succinic anhydrides to this catalytic liquid and permuting the inside of a system enough from hydrogen, hydrogen was pressed fit so that it might be set to 30kg/cm2G. Temperature up was carried out to 200 degrees C, carrying out heating churning, and the hydrogenation reaction was performed for 4 hours.

[0033] The autoclave was cooled to the room temperature after reaction termination, hydrogen was purged continuously, and reaction mixture was taken out. As a result of gas chromatography's analyzing reaction mixture, the yield of gamma-butyrolactone was 70.7-mol% to the succinic anhydride of a raw material.

98mg (1mmol) of maleic anhydrides was used instead of the example 8 succinic anhydride, and it reacted like the example 1 except having made reaction temperature into 200 degrees C.

[0034] As a result of analyzing it as an example 1 similarly, the yield of gamma-butyrolactone was 49.3-mol% to the maleic anhydride of a raw material.

[0035] It reacted like the example 8 except having used triphenyl phosphine 3.2mg (0.012mmol) instead of the example 31 of a comparison, and the 1'-bis(diphenyl phosphino) ferrocene.

[0036] As a result of analyzing it as an example 1 similarly, the yield of gamma-butyrolactone was 31.9-mol% to the maleic anhydride of a raw material.

[0037]

[Effect of the Invention] According to this invention, in hydrogenating saturation and/or a partial saturation dicarboxylic acid anhydride as a raw material, lactone can be manufactured by high activity and high yield by performing a hydrogenation reaction under existence of a ruthenium catalyst and an organic diphosphine compound.

CLAIMS

[Claim 1] The manufacture approach of the lactone which is characterized by using an organic diphosphine compound in hydrogenating the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid by the liquid phase homogeneous system under existence of a ruthenium catalyst.

[Claim 2] The manufacture approach of lactone according to claim 1 that the anhydride of saturation and/or partial saturation dicarboxylic acid is an anhydride of a succinic acid and/or a maleic acid, and lactone is gamma-butyrolactone.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172338

(43) 公開日 平成6年(1994)5月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 7 D 307/33				
B 0 1 J 31/24	X	7821-4G		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 D 307/32	F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-324468

(22) 出願日 平成4年(1992)12月3日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(71) 出願人 000173762

財団法人相模中央化学研究所

東京都千代田区丸の内1丁目11番1号

(72) 発明者 古賀 一也

三重県四日市市別名6-7-5

(72) 発明者 三宅 孝典

三重県四日市市別名3-5-1

(72) 発明者 荒井 昭治

山口県徳山市道石3丁目8番52号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラクトン類の製造方法

(57) 【要約】

【目的】原料として飽和及び／または不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、安定な触媒を用いて比較的温和な条件下、高活性かつ高収率でラクトン類、特にγ-ブチロラクトンを製造する方法を提供する。

【構成】ルテニウム触媒の存在下、飽和及び／または不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化するにあたり、有機ジホスフィン化合物を用いることを特徴とするラクトン類の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ルテニウム触媒の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化するにあたり、有機ジホスフィン化合物を用いることを特徴とするラクトン類の製造方法。

【請求項2】飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物がコハク酸及び／又はマレイン酸の無水物であり、ラクトン類がγ-ブチロラクトンである請求項1に記載のラクトン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラクトン類の製造法に関するものであり、特に溶媒やピロリドン類等の合成原料として有用な化合物であるγ-ブチロラクトンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化してラクトン類を製造するための方法に関しては、多くの提案がなされている。

【0003】例えば、米国特許3,957,827号では $\text{RuCl}_2 \cdot (PPh)_3$ を用いた水素化反応の例があり、また米国特許4,485,246号には、同様の触媒に有機アミンを共存させることが記載され、特開昭64-25771号公報では $\text{Ru}(acac)_3$ にオクチルホスフィンと有機酸を共存させる方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】液相均一系でルテニウム触媒を用いる場合は、比較的温和な条件下で反応が進行するが、触媒活性が低く、反応に長時間を要してしまう。また、有機アミンを共存させる場合（米国特許4,485,246号）、塩酸塩が沈殿するためその除去操作が必要となり、均一系で反応を行なううえで支障となる。

【0005】 $\text{Ru}(acac)_3$ にオクチルホスフィンと有機酸を共存させる方法（特開昭64-25771号公報）においては、オクチルホスフィン是非常に酸化され易く触媒の安定性が問題となる。

【0006】そこで、本発明の目的は、原料として飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、安定な触媒を用いて比較的温和な条件下、高活性かつ高収率でラクトン類、特にγ-ブチロラクトンを製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意研究を行った結果、ルテニウム触媒に有機ジホスフィン化合物を共存させることによって水素化触媒活性が向上することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、ルテニウム触媒の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化するにあたり、有機ジホスフィン化合物を用いることを特徴とするラクトン類の新規な製造法に関するものである。

【0009】以下本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明は、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を原料として用いる。飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物に特に制限はないが、好適には炭素数が4から10のジカルボン酸の無水物を用いることができる。具体的には、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水シトラロン酸、無水メチルコハク酸、無水グルタル酸等が挙げられる。これらのうち、無水マレイン酸、無水コハク酸がより好ましく、この場合にはγ-ブチロラクトンを高収率で得ることができる。

【0011】また、これら原料である飽和または不飽和のジカルボン酸無水物は、水素化生成物が同じであるならばどの様な比率で混合されていても良い。

【0012】本発明では、触媒としてルテニウム触媒を用いる。ルテニウム触媒に特に制限はないが、各種のルテニウムの無機化合物、有機化合物あるいは錯体化合物などを用いることができる。具体的には、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム等の無機酸塩、酢酸ルテニウム等の有機酸塩、トリス（アセチルアセトン）ルテニウム等のキレート化合物、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ヒドリルルテニウム、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロジカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、トリカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリルカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ビス（トリロープチルホスフィン）トリカルボニルルテニウム等の有機リチウム錯体化合物、テトラカルボニルルテニウム酸カリウム、ペンタカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、ジテトラカルボニルルテニウム、テトラヒドリルジカルボニルルテニウム、テトラカルボニルジヒドリルルテニウム、オクタデカルボニルヘキサルルテニウム酸ゼシウム、ウンデカルボニルヒドリルトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等のカルボニル錯体化合物等が挙げられる。

【0013】ルテニウム触媒の使用量は、反応溶液100ml中のルテニウムとして0.0001から1.00モル、好ましくは0.001から1.0モルの範囲がよい。

【0014】本発明においては、ルテニウム触媒と共に有機ジホスフィン化合物を用いる。ルテニウム触媒に比べて、有機ジホスフィン化合物が配位するものや配位

3

子交換するものがあるが、いっこうに差し支えない。従って、所望に応じて反応液中でルテニウム有機ジホスフィン錯体を合成してもよいし、また公知の方法によりあらかじめルテニウム触媒と有機ジホスフィン化合物を反応させ、ルテニウム有機ジホスフィン錯体を合成して用いても差し支えない。もちろん、ルテニウム触媒と有機ジホスフィン化合物を単に原料と共に反応系に共存させただけではよいとは言うまでもない。

【0015】本発明で用いられる有機ジホスフィン化合物は、分子内に2つのホスフィンが含まれていれば特に制限はなく、各種の脂肪族、芳香族の有機ジホスフィン化合物を使用することができる。具体的には、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、(4S, 5S)-(+)-4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)メチル)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、(4R, 5R)-(-)-4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)メチル)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン等の脂肪族ジホスフィン類、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、(R)-(+)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)1, 1'-ビナフチル、(S)-(-)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)1, 1'-ビナフチル等の芳香族ジホスフィン類が挙げられ、これらは一種または二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0016】本発明で用いられる有機ジホスフィン化合物の使用量は、ルテニウム触媒1モルに対して、0.1から100モル、好ましくは0.5から50モルの範囲で使用する。0.1モル未満では十分な効果が現れず、100モルを超えると逆に活性が著しく低下する。

【0017】さらに、必要に応じて、分子内に1つのホスフィンを含む有機ホスフィン化合物を添加してもよい。添加する場合は、例えば、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等のトリアリールホスフィン類等を使用することができ、使用量は、ルテニウム触媒1モルに対して、200モル以下、好ましくは100モル以下の範囲で使用する。

【0018】本発明の方法においては、飽和及び/又は不飽和ジカルボン酸の無水物は、好ましくは溶媒に溶解させた後、反応に供する。溶媒としては、基質と反応せず、水素化反応に不活性で、さらに生成物であるラクトン類と反応しないものであれば特に制限はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリライム、トリグリライム、テトラグリライム、テトラヒドロフラン、ジシキサン等のエーテル類、 α -ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エ

4

チルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、酢酸等の酸性溶媒、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド類、N, N, N, N'-テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルイミダゾリジオン等の尿素類等が挙げられる。

【0019】溶媒の使用量は、反応温度において原料が溶解する程度であれば、全く限定されない。

【0020】本発明の方法による反応は、加圧、水素加圧下で実施される。反応方法に特に制限はなく、流注式、回分式または半回分式の反応方法であってもよい。

【0021】反応温度は、通常50〜300℃、好ましくは120〜250℃が選ばれる。これより高くしても副反応生成物が増加し好ましくない。逆に温度をこれより低くすると反応速度の面で不利になる。また、水素の圧力は、通常10〜150kg/cm²G、好ましくは15〜120kg/cm²Gが選ばれる。これより高圧では装置上、経済上で不費であり、これより低圧では反応速度が遅くなり不利になる。

【0022】反応時間は、温度、圧力、触媒量等の設定の仕方あるいは反応方法によって変わるため一概にその範囲を決めることは困難であるが、回分式、半回分式においては通常1時間以上が必要で、好ましくは1〜16時間が良い。これ以上長くても構わないが、この範囲内で充分反応は進行する。これ以下だと高い転化率が得られないことがある。また、連続式反応においては、停留時間は0.1〜10時間が良い。

【0023】

【実施例】以下、本反応を実施例によりさらに詳しく説明するが、本反応はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0024】実施例1

10mlのステンレス製オートクレーブに、無水コハク酸100mg(1mmol)、ジクロロシス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム2.9mg(0.003mmol)、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィン)フェロセン3.3mg(0.006mmol)、テトラグリライム1mlを仕込み、系内を水素で十分置換した後、50kg/cm²Gになるように水素を注入した。加熱撹拌しながら180℃に昇温し、2時間水素化反応を行った。

【0025】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水素をバージレ反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、 γ -ブチロラクトンの収率は原料の無水コハク酸に対して、82.4mol%であった。

比較例1

1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィン)フェロセンを用いなかった以外は実施例1と同様に反応を行なった。

【0026】実施例1と同様に分析した結果 γ -ブチロ

5

ラクTONの収率は原料の無水コハク酸に対して、68.2mol%であった。

【0027】実施例2

1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン量を1.7mgとした以外は実施例1と同様にして反応を行った。

【0028】実施例1と同様に分析した結果、γ-ブチロラクTONの収率は原料の無水コハク酸に対して、81.7mol%であった。

【0029】実施例3~6

有機ジホスフィン化合物として、1, 4-ビス(ジフェニル

*ニルホスフィノ)ブタン2.6mg(実施例3)、1, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン2.6mg(実施例4)、(4S, 5S)-(+)-4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)メチル-2, 2-ジメチル-1, 3-ジエキソラン3.7mg(実施例5)、(R)-(+)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)1, 1'-ビナフチル3.0mg(実施例6)を用いた以外は実施例1と同様に反応及び分析を行った。結果を表1に示した。

【0030】

【表1】

実施例	γ-ブチロラクTONの収率(%)
3	76.0
4	75.6
5	76.2
6	80.1

【0031】実施例7

50mlのステンレス製オートクレーブに、無水コハク酸2.86g(28.6mmol)、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム34.2mg(0.036mmol)、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン39.6mg(0.071mmol)、テトラグライム11mlを仕込み、系内を水素

で十分置換した後、30kg/cm²Gになるように水素を圧入した。加熱撹拌しながら200℃に昇温し、2時間水素化反応を行った。

【0032】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水素をバージし反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、γ-ブチロラクTONの収率は原料の無水コハク酸に対して、92.4mol%であった。

比較例2

50mlのステンレス製オートクレーブにトリス(アセチルアセトン)ルテニウム14.2mg(0.036mmol)、オクチルホスフィン132mg(0.36mmol)、テトラグライム11mlを仕込み、系内を水素で十分置換した後、30kg/cm²Gになるように水素を圧入し、200℃で2時間水素化処理を行った。次に、この触媒液にp-トルエンスルホン酸60mg(0.31mmol)、無水コハク酸2.86g(28.6mmol)を加え、系内を水素で十分置換した後、30kg/cm²Gになるように水素を圧入した。加熱撹拌しながら200℃に昇温し、4時間水素化反

を行った。

【0033】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水素をバージし反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、γ-ブチロラクTONの収率は原料の無水コハク酸に対して、70.7mol%であった。

実施例8

無水コハク酸の代わりに無水マレイン酸98mg(1mmol)を使用し、反応温度を200℃とした以外は実施例1と同様にして反応を行った。

【0034】実施例1と同様に分析した結果、γ-ブチロラクTONの収率は原料の無水マレイン酸に対して、49.3mol%であった。

【0035】比較例3

1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンの代わりにトリフェニルホスフィン3.2mg(0.012mmol)を用いた以外は実施例8と同様に反応を行った。

【0036】実施例1と同様に分析した結果、γ-ブチロラクTONの収率は原料の無水マレイン酸に対して、31.9mol%であった。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、原料として飽和及び/または不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、ルテニウム触媒及び有機ジホスフィン化合物の存在下で水素化反応を行うことにより、高活性かつ高収率でラクTON類を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 洲上 高正
神奈川県相模原市南台1-9-2

(72)発明者 若狭 のり子
神奈川県相模原市南橋本3-5-17

(72)発明者 賀 菊華
神奈川県相模原市南台1-9-1